

文章编号: 1003-7837(2006)02-0084-04

从 V_2O_5 生产废水中脱除氨氮的研究

刘旭娃¹, 邱显扬², 危青², 李桂英²

(1. 陕西五洲矿业有限公司, 陕西 柞水 711405; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘 要: 用石灰调节 pH—蒸气吹脱法处理 V_2O_5 产生的高浓度氨氮废水。结果表明: 在废水氨氮含量高达 14.5 g/L 的情况下, 用石灰调节 pH=11.8, 吹脱温度 95℃ 以上, 蒸气吹脱 3.5 h, 可使废水的氨氮脱除率达 99.5% 以上, 处理后的废水氨氮含量符合国家排放标准。氨氮回收率达 93%, 回收的氨水可用于沉钒工艺, 处理后的废水可循环利用。

关键词: 吹脱法; 氨氮; 五氧化二钒废水

中图分类号: X751 **文献标识码:** A

陕西五洲矿业有限公司中村钒矿选冶厂采用湿法工艺生产红钒, 在铵盐沉钒作业中使用大量的氨水, 沉钒后母液的氨氮含量高达 $14.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 如不进行处理, 会使排放的废水中氨氮含量严重超标, 同时也影响水资源的循环利用。氨氮是引起水体富营养化的主要因素, 会消耗水中大量的溶解氧, 恶化水质, 严重影响生态环境。我国现有地表水的污染大部分来自氨氮的影响, 近年来频繁发生的沿海赤潮, 其罪魁祸首就是氨氮。因此, 对含氨氮的废水进行有效的治理是很重要的。

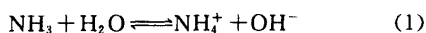
处理氨氮废水的方法有很多, 主要有生物硝化法、离子交换法、折点氯化法、吸附法和化学沉淀法等^[1]。对于有色金属冶炼过程中产生的含氨氮高的废水, 一般采用吹脱法脱除氨氮^[2]。吹脱法技术成熟, 简单易行, 氨氮的去除率高达 98%。但采用吹脱法容易造成空气二次污染, 而且企业为了降低治理费用, 多采用石灰调节废水的 pH, 容易导致吹脱塔和管道结垢, 除氨效率降低。

针对各种除氨氮法存在的问题, 选用蒸气吹脱法脱除中村钒矿选冶厂沉钒母液的氨氮, 并取得了良好的效果。同时, 结合生产实际, 提出了有效可行的设计方案, 使之形成了闭合的循环用水系统, 基本实现了沉钒废水的零排放。

1 试验原理

水体中含有可挥发性物质如氨气时, 可通入空气或蒸气促使在水中溶解的氨穿过气液两相界面向气相扩散并随气相脱离反应体系, 达到脱除目的, 这就是吹脱法的基本原理。

要使水中的氨氮能够被“吹脱”除去, 必须使之以挥发性的游离氨(NH_3)形式存在。而水中的无机氨氮仅以铵离子(NH_4^+)和游离氨(NH_3)两种形式存在, 并保持式(1)的平衡关系。



当 pH 升高时, 平衡(1)向左移动, 游离氨所占比例增大。废水中游离氨的摩尔分数可按式(2)计算^[3]:

$$\begin{aligned} x(\text{NH}_3) &= \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]} \\ &= \frac{1}{1 + K_b[\text{H}^+]/K_w} \\ &= \frac{10^{\text{pH}}}{K_b/K_w + 10^{\text{pH}}} \times 100\% \quad (2) \end{aligned}$$

式中: K_b — $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在 25℃ 时的解离常数, $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$; $[\text{H}^+]$ —氢离子的物质的量浓度,

收稿日期: 2006-04-26

作者简介: 刘旭娃(1953—), 男, 陕西渭南人, 工程师。

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; K_w —水在 25°C 时的解离常数.

当 $\text{pH}=7$ 时,水中的氨氮基本以 NH_4^+ 的形式存在;当 pH 达到 11 时,90% 以上的氨氮以游离氨 NH_3 形式存在. 中村钒矿选冶厂沉钒废水的 pH 远低于 1,其氨氮均以非挥发性铵离子形式存在,所以只有将 pH 调高,才能采用吹脱法除去氨氮.

中村钒矿沉钒废水中的阴离子只有 SO_4^{2-} ,用石灰调节其 pH ,会生成微溶的硫酸钙沉淀,其滤液为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaSO_4 的饱和溶液. 如果直接通蒸气吹脱除氨氮,那么部分蒸气冷凝液化后进入滤液中,使滤液体积增大,体系中 Ca^{2+} 浓度相对降低,不会析出沉淀. 因此,不会造成反应器和管道结垢. 采用蒸气吹脱法馏出氨-水蒸气,再用冷凝法回收氨,不会造成空气二次污染.

2 试 验

2.1 废水成分

废水样品取自中村钒矿选冶厂的沉钒母液,其 $\text{pH}<1$,主要成分列于表 1.

表 1 沉钒废水的主要成分			
Table 1 Main compositions of V_2O_5 production wastewater			
成分	氨氮	Fe	V_2O_5
含量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	14500	1730	3660

2.2 试验方法

取废水样品 200 mL 置于 500 mL 烧杯中,在不断搅拌下缓慢加入含 CaO 质量分数 20% 的石灰乳,并记录不同 pH 时石灰乳用量,直至 pH 不变为止. 反应完全后减压过滤,洗涤滤渣. 取一定量的调节 pH 后的滤液置于 500 mL 的四口烧瓶中,再安装好搅拌器和温度计. 用 1 只 1000 mL 的圆底烧瓶,内装 800 mL 水,用电炉加热提供蒸气,用导管将蒸气通入四口烧瓶底部,导管上连有调节旋钮. 烧瓶的另一口连接一斜置冷凝管,馏出端向下,下接吸收瓶;一边搅拌一边通入蒸气,以确定最佳试验条件. 最后根据试验结果,并结合实际生产条件,设计出经济实用的综合治理工艺.

3 结果与讨论

3.1 石灰乳加入量的选择

用石灰乳调节废水 pH ,将蒸气旋钮完全打开,至废水体系鼓出蒸气,每 30 min 测定废水的氨氮含量,直至两次测定结果的变化小于 $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 石灰乳用量的试验结果列于表 2.

表 2 不同石灰乳加入量的 pH 及吹脱除氨效果¹⁾
Table 2 pH and efficiency of ammonia-N removal in varying quantity of the lime white

编号	石灰乳 用量/g	pH	氨氮含量 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	废水体 积/mL	氨氮脱 除率 ²⁾ /%
1	35	8.0	48000	240	61.93
2	53	9.1	2090.0	240	83.43
3	60	10.3	700.0	235	94.40
4	70	11.5	280.0	230	97.80
5	80	11.8	46.0	235	99.60
6	90	12.1	14.5	230	99.88

注:1) 反应温度 95°C ;

2) 氨氮脱除率 = $\left(1 - \frac{\text{氨氮余量} \times \text{残余液体积}}{\text{原料液氨氮含量} \times \text{原料液体积}}\right) \times 100\%$

由表 2 可知,随着石灰乳用量的增加,废水的 pH 增大,当石灰乳用量达到 70 g 时,继续增加用量, pH 值上升趋缓. 这是由于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶解度很低,加至一定量时,达到饱和. 随着废水 pH 升高,吹脱除氨的效果越好. 当 $\text{pH}=11.8$ 时,氨氮的脱除率达到 99.6%,废水中氨氮含量仅 $46.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,达到了国家规定的二级排放标准. 综合考虑后选择石灰乳加入量为 80 g, pH 值为 11.8.

3.2 吹脱温度的选择

取废水 200 mL,加入 80 g 石灰乳,调节 pH 至 11.8 左右,反应完全后过滤、洗涤滤渣,调节蒸气旋钮控制吹脱反应温度. 定时取样,测定氨氮含量,试验结果列于表 3.

从表 3 可以看出,随着吹脱温度的降低,氨氮脱除率下降,同时,废水体积增大. 当反应温度降至 85°C 以下时,几乎没有馏出液. 吹脱法是依靠氨扩散至气相,再随气相逸出达到吹脱的目的. 当体系温度低于 85°C 时,通入的蒸气冷却液化,没有形成蒸气逸出,氨气只是通过搅拌与空气接触而缓慢扩散,因此除氨效果很差. 试验结果表明,只有吹脱温度达到 95°C ,才能保证有一定量的吹脱蒸气,使氨氮脱除率达到 99.5%.

表 3 不同温度下的氨氮脱除率				
Table 3 Ammonia-N elimination in varying temperature				
编号	温度 /℃	氨氮余量 /(mg·L ⁻¹)	废水 体积/mL	氨氮脱除率 /%
1	100	12.3	228	99.9
2	95	46.0	235	99.6
3	90	497.2	240	95.9
4	85	2860	320	68.4
5	80	3536.3	400	51.2

3.3 扩大试验与推荐工艺方案

取废水 2500 mL 置于 5000 mL 烧杯中,在不断搅拌下缓慢加入石灰乳 1000 g,反应完全后过滤、洗涤滤渣,烘干并称重,分析滤渣中钒、铁含量.滤液及洗涤液置于 5000 mL 四口烧瓶中作吹脱除氨试验.在废水除氨体系 pH 为 11.8,吹脱温度 95℃ 以上,蒸气吹脱时间 3.5 h 的条件下,定时取样,测定氨氮含量,直至氨氮脱除率达 99.5% 以上时停止试验,记录蒸气用水量、废水体积、馏出液体积和氨氮含量.试验结果列于表 4.

表 4 扩大试验结果			
Table 4 Results of expanding experiment			
项目	测定结果		
	第 1 次	第 2 次	平均值
处理后废水的氨含量 /(mg·L ⁻¹)	28.0	37.5	32.75
处理后废水的 pH 值	8.2	8.4	8.3
处理后废水的体积/mL	2860	2635	2747.5
吹脱温度/℃	97	95	96
氨氮脱除率/%	99.8	99.73	99.76
馏出液体积/mL	1010	840	925
馏出液氨氮含量 /(g·L ⁻¹)	33.70	40.39	37.05
氨氮回收率/%	93.9	93.6	93.75
蒸气用水/mL	1370	970	1170
干渣重量/g	478	436	457
干渣 V ₂ O ₅ 质量分数 /%	2.13	2.07	2.1
干渣 Fe 质量分数/%	14.41	14.81	14.61
处理后废水中的铁含量 /(mg·L ⁻¹)	0.006	0.009	0.0075
处理后废水中的 V ₂ O ₅ 含量 /(mg·L ⁻¹)	2.74	2.82	2.78

由表 4 可知,经过蒸气吹脱处理后,废水(沉钒母液)氨氮的脱除率可达到 99.5% 以上.说明采用蒸气吹脱处理氨氮含量高的沉钒母液的方法是有效的.用冷却方式回收馏出氨液,氨氮回收率可达 93%.回收的氨液可直接用于沉钒工艺配制氨水,节约了生产成本,与用空气吹脱法相比,避免了氨对大气的二次污染.处理后的废水接近中性,其氨氮、铁和 V₂O₅ 的含量均很低,可以循环使用.采用蒸气吹脱法,解决了吹脱法易结垢结渣的缺点.

根据表 4 试验数据可计算出用蒸气吹脱法除废水(沉钒母液)中氨氮的一些主要指标,计算结果列于表 5.

表 5 处理每吨沉钒母液耗碱量和产物量					
Table 5 The volume of CaO and products in disposing a ton of wastewater					
石灰用 量/kg	蒸气用 水量/t	处理后 废水/m ³	回收氨 氮/kg	回收氨 溶液/m ³	干渣量 /t
70.4	0.468	1.099	16.64	0.37	0.183

处理后废水的 pH 约为 8,接近中性,氨氮含量约 30 mg·L⁻¹,钒、铁等金属离子含量均很低,可排至污水处理工段代替部分石灰乳中和和其它工艺的排水,也可以用回水配制石灰乳;馏出液含氨量约 45 g·L⁻¹,为纯氨水溶液,可代替部分液氨用量,降低沉钒工艺氨水用量和软化水用量;废渣中 V₂O₅ 的质量分数高达 2.1%,可返回、与原矿混合后再浸出.这样,拟采用如图 1 所示的工艺设计方案.

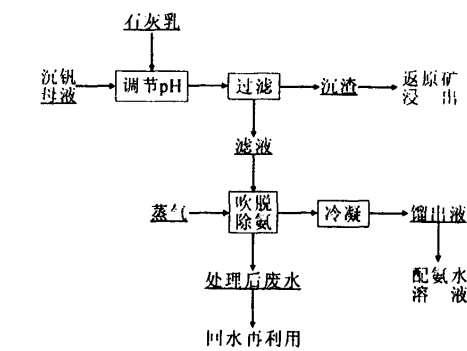


图 1 工艺设计流程图
Fig.1 Flow sheet of technological design

4 结 论

(1)用石灰乳调节 pH 至 11.8,保持吹脱温度 95℃以上,用蒸气吹脱 3.5 h,废水(沉钒母液)氨氮的脱除率达到 99.5%以上,且不易导致吹脱塔和管道结垢结渣。

(2)处理后的废水 pH 约为 8.3,氨氮、铁和 V_2O_5 含量均很低,可将大部分废水用于配制石灰乳,小部分用于其它工序,基本实现了全部回水利用。中村钒矿每天总用水量和排水量为 3000 m³,经稀释后的氨氮含量不到 1 mg · L⁻¹,完全可以达到国家要求的一级排放标准。

(3)用冷凝法回收馏出氨水,氨的回收率达 93%。回收的氨氮可返回沉钒工艺直接配制氨水溶液,节约了生产成本,避免了氨对大气的二次污染。

参考文献:

- [1] 钱易,唐考炎.环境保护与可持续发展[M].北京:高等教育出版社,2000:7.
- [2] 刘国文.有色金属冶炼氨氮废水处理[J].湖南有色金属,2004,20(3):37-40.
- [3] 张林生.水的深度处理与回用技术[M].北京:化学工业出版社,2004:5.

Experiment of removal of ammonia-nitrogen from V_2O_5 production wastewater

LIU Xu-wa¹, QIU Xian-yang², WEI Qing², LI Gui-ying²

(1. Shanxi Wuzhou Mining Industry Ltd., Shanxi 711405, China; 2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: The high-enriched ammonia-nitrogen wastewater from V_2O_5 production is treated by adjusting pH value with CaO and by steam stripping. The results show that when the wastewater with the ammonia-N concentration of 14.5 g · L⁻¹ is treated, on the condition of pH=11.8, the temperature of 95℃ and the stripping time of 3.5 h, the concentration of ammonia-N in the treated wastewater is in conformity with the national regulation for discharge of polluted water control, the ammonia-N of 93% can be recovered and the treated wastewater can be circulated.

Key words: stripping; ammonia-nitrogen; wastewater from V_2O_5